

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-347185
(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

B32B 27/30
B32B 33/00

(21)Application number : 2001-157454

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.2001

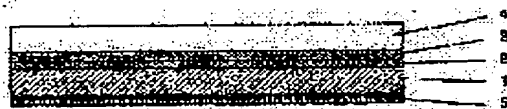
(72)Inventor : TOMINAGA TAKASHI
SUZUKI HITOSHI

(54) DECORATIVE SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a decorative sheet which is able to maintain a beautiful aesthetic nature without easy change in gloss on a surface even if the surface temperature of the decorative sheet is exposed to 60° C or more in a laminating process with a base material and in a state of use after processing, in the decorative sheet for exterior having a surface protective sheet layer 4 comprising thermoplastic acrylic resin.

SOLUTION: A glass transition temperature of the thermoplastic acrylic resin constituting the surface protective sheet layer 4 is set to be 90° C or more. In the decorative laminated sheet of a multilayer structure in which the surface protective sheet layer 4 is laminated on a base material sheet 1, laminating of the surface protective sheet layer 4 on the base material sheet 1 via a heat adhesive resin layer 3 comprising acryl-polyester-vinyl acetate chloride resin allows easy production of the decorative sheet of better heat resistance by a heat laminating method.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-347185

(P2002-347185A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマト* (参考)

B 3 2 B 27/30

B 3 2 B 27/30

A 4 F 1 0 0

33/00

33/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-157454(P2001-157454)

(22) 出願日 平成13年5月25日 (2001. 5. 25)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 富永 孝史

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

(72) 発明者 鈴木 仁

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧シート

(57) 【要約】

【課題】熱可塑性アクリル系樹脂からなる表面保護シート層4を具備した外装用等の化粧シートにおいて、基材とのラミネート加工工程や施工後の使用状態で、化粧シートの表面温度が60℃以上の高温に曝されることがあっても、表面の艶変化を発生しにくく、美しい意匠性を持続可能な化粧シートを提供する。

【解決手段】表面保護シート層4を構成する熱可塑性アクリル系樹脂のガラス転移温度を90℃以上とする。該表面保護シート層4を基材シート1上に積層した複層構成の化粧シートにあつては、基材シート1上にアクリル-ポリエステル-塩化酢酸ビニル系樹脂からなる熱接着性樹脂層3を介して表面保護シート層4を積層すると、耐熱性に優れた化粧シートを熱ラミネート法で容易に製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性アクリル系樹脂からなる表面保護シート層を少なくとも具備してなる化粧シートにおいて、前記熱可塑性アクリル系樹脂のガラス転移温度が90℃以上であることを特徴とする化粧シート。

【請求項2】前記表面保護シート層が、熱可塑性樹脂からなる基材シート上に熱接着性樹脂層を介して設けられてなり、該熱接着性樹脂層が、アクリル-ポリエステル-塩化酢酸ビニル系樹脂からなることを特徴とする請求項1に記載の化粧シート。

【請求項3】前記表面保護シート層が、熱可塑性樹脂からなる基材シート上に、熱可塑性樹脂からなる中間シート層と、熱接着性樹脂層とを介して設けられてなり、該熱接着性樹脂層が、アクリル-ポリエステル-塩化酢酸ビニル系樹脂からなることを特徴とする請求項1に記載の化粧シート。

【請求項4】前記表面保護シート層が、熱可塑性樹脂からなる基材シート上に、ガラス転移温度が90℃未満の熱可塑性アクリル系樹脂からなる中間シート層を介して設けられてなることを特徴とする請求項1に記載の化粧シート。

【請求項5】前記基材シートが、ランダムポリプロピレン樹脂又はホモポリプロピレン樹脂からなることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の化粧シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、住宅等の建築物の内外装材や、造作材、建具等の建築資材、家具什器類、車両内装、住設機器や家電製品等の表面化粧等に使用するための化粧シートに関するものであり、特に、例えば窓等の開口部サッシや玄関引き戸、玄関ドア等の様に、耐候性や耐熱性が必要とされる外装建築部材の表面化粧用として好適な化粧シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、窓等の開口部サッシや、玄関引き戸、玄関ドア等の外装建築部材の表面化粧に用いられる化粧シートとしては、ポリ塩化ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂からなる基材シートの表面に、耐候性の優れた熱可塑性アクリル系樹脂からなる表面保護シート層を設けた構成のものが主流であった。この化粧シートは、表面保護シート層の熱可塑性アクリル樹脂が紫外線による酸化・分解等の劣化を発生しにくい性質を有していると共に、例えばベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤との相溶性にも優れていることから、基材シートやその表面に通常設けられる絵柄層を、太陽光に含まれる紫外線から保護し、外装用途にも十分に堪える耐候性が得られているのである。

【0003】しかし、上記の様に熱可塑性アクリル系樹脂からなる表面保護シート層を用いた従来の化粧シートには、製造・加工工程中や使用状態において表面の艶変

化を発生し易いという問題点があった。すなわち、化粧シートの表面は、所望の適度の艶状態となる様に、絞付加工や艶調整剤の添加、艶調整層の形成等の手段により、所定の艶状態に調整されるのが一般的である。ところが、従来の熱可塑性アクリル系樹脂からなる表面保護シート層を用いた化粧シートの場合には、化粧シートの製造工程中に表面を所定の適度の艶状態に調整しても、アルミサッシ基材や鋼板ドア基材等の各種基材の表面にラッピング加工等により貼着する加工工程中や、こうして加工された各種部材を住宅等の建築物に施工後実際に使用している間に、表面の艶が上昇してテカリや艶ムラ等の意匠欠陥状態となり易い傾向があり、改善が要望されていた。

【0004】そこで本発明者らが鋭意検討した結果、従来係る化粧シートは、塩化ビニル樹脂等の基材シートと熱可塑性アクリル系樹脂からなる表面保護シート層とを熱ラミネート法により積層して製造するのが一般的であり、そのために前記熱可塑性アクリル系樹脂として、熱接着性が良好で熱ラミネート適性に優れた、ガラス転移温度が90℃未満のものが採用されていたために、ラッピング加工工程において加えられる熱や、使用状態において直射日光に曝されて受ける熱などによって、化粧シートの表面温度が60℃以上の高温状態となると、この高温によって熱可塑性アクリル系樹脂が軟化し、艶調整のために表面に設けられている微細な凹凸形状が平坦化することや、該平坦化が局部的に不均一に発生することによって、表面艶の上昇によるテカリや艶ムラ等を発生していたことが判明した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における上記した問題点を解決すべくなされたものであり、熱可塑性アクリル系樹脂からなる表面保護シート層を具備してなる、外装用途にも好適に使用可能な化粧シートにおいて、基材とのラミネート加工工程や建築物への施工後の使用中に、化粧シートの表面温度が60℃以上の高温に曝されることがあっても、表面の艶変化を発生しにくく、美しい意匠性を持続可能な化粧シートを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の化粧シートは、熱可塑性アクリル系樹脂からなる表面保護シート層を少なくとも具備してなる化粧シートにおいて、前記熱可塑性アクリル系樹脂のガラス転移温度が90℃以上であることを特徴とするものである。

【0007】また本発明の化粧シートは、前記表面保護シート層が、熱可塑性樹脂からなる基材シート上に熱接着性樹脂層を介して設けられてなり、該熱接着性樹脂層が、アクリル-ポリエステル-塩化酢酸ビニル系樹脂からなることを特徴とするものである。

【0008】また本発明の化粧シートは、前記表面保護

シート層が、熱可塑性樹脂からなる基材シート上に、熱可塑性樹脂からなる中間シート層と、熱接着性樹脂層とを介して設けられてなり、該熱接着性樹脂層が、アクリルポリエステル塩化酢酸ビニル系樹脂からなることを特徴とするものである。

【0009】また本発明の化粧シートは、前記表面保護シート層が、熱可塑性樹脂からなる基材シート上に、ガラス転移温度が90℃未満の熱可塑性アクリル系樹脂からなる中間シート層を介して設けられてなることを特徴とするものである。

【0010】また本発明の化粧シートは、前記基材シートが、ランダムポリプロピレン樹脂又はホモポリプロピレン樹脂からなることを特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の化粧シートの実施の形態を、図面を参照しつつ詳細に説明する。図1～図4は、それぞれ本発明の化粧シートの各種の実施の形態を示す側断面図である。

【0012】本発明の化粧シートは、例えば図1に示す様に、熱可塑性樹脂からなる基材シート1の表面に、所望により適宜の絵柄を印刷してなる絵柄層2が設けられ、その上に、透明な熱可塑性アクリル系樹脂からなる表面保護シート層4が設けられて構成されるものである。そして、本発明においては特に、表面保護シート層4として、ガラス転移温度が少なくとも90℃以上（更に好ましくは100℃以上）である熱可塑性アクリル系樹脂からなるシートを使用することが重要である。

【0013】表面保護シート層4を構成する熱可塑性アクリル系樹脂は、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル等のアクリル酸誘導体を主成分として単独又は共重合して得られる各種の熱可塑性樹脂であって、ガラス転移温度が90℃以上である樹脂であれば良い。ガラス転移温度の点では、メタクリル酸エステル、中でもメタクリル酸メチルを主成分とする樹脂を使用することが望ましく、これに柔軟性や熱接着性、耐衝撃性等の改善の目的で、例えばメタクリル酸ブチル等のメタクリル酸の長鎖アルキルエステルや、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸又はアクリル酸等から選ばれる単量体を共重合成分として添加したり、スチレン-ブタジエンゴム又はメタクリル酸メチル-ブタジエンゴム等のゴム成分をグラフト共重合、ブロック共重合若しくはブレンドしたりした樹脂を採用することも可能である。但し、周知の様に、係る共重合成分やブレンド成分を増す程、ガラス転移温度が低下する傾向があるので、ガラス転移温度が90℃を下回らない範囲で適宜設計する必要がある。

【0014】上記の様に、表面保護シート層4を構成する熱可塑性アクリル系樹脂のガラス転移温度を90℃以上としたことによって、本発明の化粧シートをアルミサ

ッシ基材や鋼板ドア基材等の各種基材にラッピング加工等により貼着する加工工程中や、窓や玄関等の様に直射日光に曝される条件での使用中に、化粧シートの表面温度が例えば60℃以上の高温となることがあっても、表面保護シート層4が艶変化を発生する程には軟化せず、表面の艶状態を化粧シートの製造時の状態に維持することができる。なお、本発明の目的からは該熱可塑性アクリル系樹脂のガラス転移温度に上限は特にないが、熱可塑性アクリル系樹脂である以上、無制限に高めることは事実上不可能であり、通常120℃前後が現実的な上限となる。但し、ガラス転移温度があまり高過ぎても、柔軟性や耐衝撃性等の面で悪化の嫌いがあるので、一般的には110℃以下の範囲とすることが望ましい。

【0015】本発明の化粧シートは、図1に示した構成から基材シート1を省略した単層構成（熱可塑性樹脂シート層が1層のみである構成）とすることも可能であるが、一般的には、印刷適性や基材との接着適性、経済性等の観点から、表面保護シート層4の裏面側に基材シート1を有する複層構成が採用される場合が多い。この基材シート1を構成する熱可塑性樹脂の種類は特に限定されず、例えば従来より係る化粧シート用の基材シートや表面保護シート層の素材として使用されている公知の任意の熱可塑性樹脂を使用することができ、表面保護シート層4を構成する熱可塑性樹脂と同一であっても異なっても良い。

【0016】具体的には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体又はその鹵化物、エチレン-（メタ）アクリル酸（エステル）共重合体等のポリオレフィン系共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリカーボネート等のポリエステル系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系樹脂、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、6, 10-ナイロン、12-ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリスチレン樹脂、AS樹脂、ABS樹脂等のスチレン系樹脂、セルロースアセテート、ニトロセルロース等の繊維素誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の塩素系樹脂、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフロロエチレン、エチレン-テトラフロロエチレン共重合体等のフッ素系樹脂等、又はこれらから選ばれる2種又は3種以上の共重合体や混合物、複合体、積層体等を使用することができる。

【0017】但し、近年頃に社会問題化しつつある環境問題への対応を考慮すると、上記した塩素系樹脂やフッ素系樹脂の使用は余り好ましいものとは言えず、塩素やフッ素等のハロゲン元素を含有しない樹脂、すなわち非ハロゲン系樹脂を使用することが好ましい。中でも、市場での価格や流通量・調達の容易性を始め、化粧シート

用基材シートとしての適度の柔軟性と強度のバランスや、折り曲げや切断・切削等の加工適性、耐磨耗性や耐溶剤性等の表面物性、耐候性等の各種の側面から見て、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂及びポリエステル系樹脂から選ばれる熱可塑性樹脂を使用することが好ましく、中でもポリオレフィン系樹脂を使用することが最も望ましい。

【0018】上記ポリオレフィン系樹脂としては、上掲したものを始め、種々の単独重合体や共重合体が知られているが、中でも化粧シート用基材シートの素材として最も好適なのはポリプロピレン系樹脂、すなわちポリプロピレンを主成分とする単独又は共重合体であり、具体的には、例えばホモポリプロピレン樹脂、ランダムポリプロピレン樹脂、ブロックポリプロピレン樹脂、及び、ポリプロピレン結晶部を有し、且つプロピレン以外の炭素数2～20の α -オレフィン、好ましくはエチレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1又はオクテン-1、のコモノマーを15モル%以上含有するプロピレン- α -オレフィン共重合体などを例示することができる。また、通常ポリプロピレン系樹脂の柔軟化に用いられる低密度ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム又はその水素添加物等の各種柔軟性改質剤を添加することもできる。

【0019】これらの各種ポリプロピレン系樹脂の中でも特に、熱ラミネート法による化粧シートの製造時や、各種基材へのラッピング法等による貼着加工時に、高温度の条件でもドローダウン、破断、ネッキング等の不具合を発生することなく容易に製造・加工可能な、ランダムポリプロピレン樹脂又はホモポリプロピレン樹脂を使用することが最も望ましい。勿論、上記ランダムポリプロピレン樹脂又はホモポリプロピレン樹脂には、前記した柔軟性改質剤が少量添加されていても差し支えない。但し、柔軟性改質剤の過剰の添加は、上記したランダムポリプロピレン樹脂又はホモポリプロピレン樹脂の長所を減殺するので、その添加量は通常30重量%以下、より好ましくは15重量%以下とするのが良い。

【0020】尚、基材シート1は、同種又は異種の熱可塑性樹脂からなる複数層の積層体によって構成されていても良い。また、例えば図2に示す様に、基材シート1と表面保護シート層4との間に、基材シート1又は表面保護シート層4を構成する熱可塑性樹脂と同種又は異種の熱可塑性樹脂からなる中間シート層6が1層又は複数層設けられていても良い。中間シート層6を構成する熱可塑性樹脂の種類には特に制限はなく、基材シート1の場合と同様の各種の樹脂から適宜選択可能であるが、例えば、中間シート層6として、ガラス転移温度が90℃未満の熱可塑性アクリル系樹脂からなる層を設けることによって、表面保護シート層4の厚さを減じながら、外

装用途にも堪える耐候性や表面耐熱性（耐変色性）を維持しつつ、より柔軟で加工性に富む化粧シートを得るなどの応用が考えられる。

【0021】本発明の様な化粧シートには一般に、被貼着基材の表面の色彩や欠陥に対する隠蔽性が必要とされる場合が多い。そこで、目的の化粧シートに十分な隠蔽性を持たせる為に、基材シート1を構成する熱可塑性樹脂に隠蔽性顔料を添加することにより、基材シート1を隠蔽性とすることもできる。また、基材シート1を隠蔽性とする替わりに、基材シート1の表面又は裏面に、隠蔽性顔料を含有する印刷インキ組成物による隠蔽ペタ印刷層を設けても良いし、両者を併用することも勿論可能である。

【0022】上記隠蔽性顔料としては、高屈折率で隠蔽性に優れた無機顔料を使用することが望ましい。具体的には、例えば黄鉛、黄色酸化鉄、カドミウムイエロー、チタンイエロー、バリウムイエロー、キナクリドン、オーレオリン、モリブデートオレンジ、カドミウムレッド、弁柄、鉛丹、辰砂、マルスバイオレット、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、コバルトブルー、セルリアンブルー、群青、紺青、エメラルドグリーン、クロムバーミリオン、酸化クロム、ビリジアン、鉄黒、カーボンブラック等の有色顔料や、例えば酸化チタン（チタン白、チタニウムホワイト）、酸化亜鉛（亜鉛華）、塩基性炭酸鉛（鉛白）、塩基性硫酸鉛、硫化亜鉛、リトボン、チタノックス等の白色顔料等を使用することができる。

【0023】中でも、隠蔽性や耐光性に優れ、意匠面でも色調的に化粧シート用に好適な顔料として、有色顔料としては弁柄、黄色酸化鉄、鉄黒等の酸化鉄系顔料、白色顔料としては酸化チタン系顔料を使用することが最も望ましい。勿論、色調の調整等の目的で他の隠蔽性又は非隠蔽性の無機顔料又は有機顔料を併用することも可能であり、その場合には無機顔料であれば例えばコバルトブルー、カーボンブラック等、有機顔料であればフタロシアニンブルー等のフタロシアニン系顔料等、耐候性に優れた顔料を使用することが好ましい。その他、必要に応じて例えばシリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の体質顔料を併用することもできる。

【0024】その他、基材シート1や表面保護シート層4を構成する熱可塑性樹脂には、目的とする化粧シートの用途により必要に応じて、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、充填剤等の従来公知の各種の添加剤の1種以上が添加されていても良い。

【0025】酸化防止剤としては例えばフェノール系、硫黄系、リン系等、紫外線吸収剤としては例えばベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリシレート系、シアノアクリレート系、ホルムアミジン系、オキサニリド系等、光安定剤としては例えばヒンダードアミン系、

ニッケル錯体系等、熱安定剤としては例えばヒンダードフェノール系、硫黄系、ヒドラジン系等、可塑剤としては樹脂の種類にもよるが例えばフタル酸エステル系、リン酸エステル系、脂肪酸エステル系、脂肪族二塩基酸エステル系、オキシ安息香酸エステル系、エポキシ系、ポリエステル系等、滑剤としては例えば脂肪酸エステル系、脂肪酸系、金属石鹸系、脂肪酸アミド系、高級アルコール系、パラフィン系等、帯電防止剤としては例えばカチオン系、アニオン系、ノニオン系、両イオン系等、難燃剤としては例えば臭素系、リン系、塩素系、窒素系、アルミニウム系、アンチモン系、マグネシウム系、硼素系、ジルコニウム系等、充填剤としては例えば炭酸カルシウム、硫酸バリウム、滑石、蛭石、カオリン等から選ばれる1種又は2種以上の混合系で 사용되는。

【0026】基材シート1と表面保護シート層4との間に後述する絵柄層2が設けられる場合には、表面保護シート層4は少なくともその下の絵柄層2を透視可能な程度の透明性を有している必要があり、無色透明であることが最も望ましいが、着色透明や半透明であっても良い。その限りにおいて、表面保護シート層4は着色剤や充填剤を含有していても良い。

【0027】基材シート1や表面保護シート層4の厚さには特に制限はなく、例えば従来の一般の化粧シートにおけるそれらと同様の厚さとすることができる。具体的には、化粧シートの用途や樹脂の種類にもよるが、一般的には基材シート1の厚さは20～300 μ m程度、より好ましくは50～200 μ m程度、表面保護シート層4の厚さは10～200 μ m程度、より好ましくは10～100 μ m程度の範囲内とするのが良い。中間シート層6を設ける場合には、表面保護シート層4と中間シート層6とを合わせた厚さを20～200 μ m程度、より好ましくは10～100 μ m程度とし、その内表面保護シート層4の厚さを10～50 μ m程度とするのが良い。

【0028】基材シート1や表面保護シート層4、中間シート層6の成形方法にも特に制限はなく、例えば押出成形法、インフレーション成形法、カレンダー成形法、キャスト成形法等の従来公知の任意の成形方法によって製膜されたフィルム乃至シートを使用することができる。基材シート1、表面保護シート層4又は中間シート層6が同種又は異種の樹脂からなる複数層から構成される場合には、共押出成形法により複数層を同時に成形することも可能であり、この共押出成形法は表面保護シート層4と中間シート層6とを同時に成形する場合にも適用可能である。

【0029】絵柄層2は、目的とする化粧シートに任意の所望の絵柄の意匠性を付与する目的で設けられるものである。従って、例えば単なる表面着色や色彩調整のみを目的とした無地の化粧シートの様に、基材シート1の着色や隠蔽ベタ印刷層の形成等によって十分に前記表面

着色や色彩調整が達せられる場合や、基材シート1自体に顔料の練り込みや昇華性乃至溶融移行性染料の移行等により絵柄が施されている場合等には、絵柄層2は特に設けられない場合もある。しかし一般的には、基材シート1の表面又は表面保護シート層4若しくは中間シート6の裏面に、印刷法等の手段により適宜の絵柄模様を有する絵柄層2が設けられる場合が多い。

【0030】基材シート1、中間シート層6及び／又は表面保護シート層4が複数層からなる場合には、それら各層のいずれかの層間に絵柄層2を設けることも出来る（但し、当該箇所より表面側の全ての樹脂層が透明性を有する限りにおいて）。また、これらの層間と、基材シート1、中間シート層6及び表面樹脂層4の表面及び裏面との中から選ばれる複数箇所に絵柄層2を設けることによって、深み感や立体感のある優れた意匠性を化粧シートに付与することもできる。

【0031】絵柄層2の構成材料や形成方法には一切制限はなく、従来より係る化粧シートの絵柄層に適用されて来た任意の画像形成材料や画像形成方法を適宜適用することができる。具体的には例えば、染料又は顔料等の着色剤を、適当な結着剤樹脂と共に、適当な溶剤中に溶解又は分散してなる印刷インキ又はコーティング剤等を使用することができる。

【0032】前記着色剤としては、例えばカーボンブラック、チタン白、亜鉛華、弁柄、紺青、カドミウムレッド等の無機顔料や、アゾ顔料、レーキ顔料、アントラキノン顔料、フトロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料等の有機顔料、金粉、銀粉、銅粉、アルミニウム粉、ブロンズ粉等の金属粉顔料、魚鱗粉、塩基性炭酸鉛、酸化塩化ビスマス、酸化チタン被覆雲母等の真珠光沢顔料、蛍光顔料、夜光顔料等、又はこれらから選ばれる2種以上の混合物等を使用することができる。

【0033】また、前記結着剤樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニル系樹脂、アルキド系樹脂、石油系樹脂、ケトン樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、繊維素誘導体、ゴム系樹脂等の各種合成樹脂類、又はそれらの2種以上の混合物、共重合体等を使用することができる。

【0034】前記溶剤としては、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の石油系有機溶剤や、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-プロピル、酢酸-2-メトキシエチル、酢酸-2-エトキシエチル等のエステル系有機溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール等のアルコール

系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘキサノン等のケトン系有機溶剤、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系有機溶剤、ジクロロメタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の塩素系有機溶剤等の各種有機溶剤や、水等の無機溶剤、又はそれらの2種以上の混合溶剤等を使用することができる。

【0035】その他、必要に応じて例えば体質顔料や可塑剤、分散剤、界面活性剤、粘着付与剤、接着助剤、乾燥剤、安定剤、硬化剤、硬化促進剤又は硬化遅延剤等の各種の添加剤を適宜添加することもできる。

【0036】目的の化粧シートに優れた層間密着性を持たせるためには、絵柄層2の結着剤樹脂としては接着性や凝集力の強い樹脂を使用することが好ましく、その観点からは熱硬化性樹脂又は電離放射線硬化性樹脂等の架橋硬化性樹脂を使用することが好ましい。中でも、架橋硬化後に高い凝集力を有しつつも適度の可撓性や柔軟性を有しており、ポリオレフィン系樹脂等の不活性な熱可塑性樹脂に対しても優れた接着性を示し、また後述するアクリル-ポリエステル-塩化酢酸ビニル系樹脂等からなる熱接着性樹脂層3との接着性にも優れる点で、2液硬化型ウレタン系樹脂を使用することが最も望ましい。

【0037】具体的には、ポリエステルポリオール系樹脂を主成分とする主剤100重量部に対して、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物を3〜10重量部添加した印刷インキ組成物を印刷後、常温又は加熱下で架橋硬化させて絵柄層2を形成することが最も望ましい。

【0038】絵柄層2の形成方法には特に制限はなく、例えばグラビア印刷法やオフセット印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、静電印刷法、インクジェット印刷法等の従来公知の各種の印刷方法を使用することができる。また、例えば全面ベタ状の場合には上記した各種の印刷方法の他、例えばロールコート法やナイフコート法、エアナイフコート法、ダイコート法、リップコート法、コンマコート法、キスコート法、フローコート法、ディップコート法等の各種のコーティング方法によることもできる。その他、例えば手描き法、墨流し法、写真法、レーザービーム又は電子ビーム描画法、金属等の部分蒸着法やエッチング法等、又はこれらの方法を複数組み合わせることも勿論可能である。

【0039】また、絵柄層2の形成に先立ち必要に応じて、基材シート1等の被印刷面に例えばコロナ処理、オゾン処理、プラズマ処理、電離放射線処理、重クロム酸処理、アンカー又はプライマー処理等の表面処理を施すことによって、基材シート1等と絵柄層2との間の密着性を向上することもできる。

【0040】上記した絵柄層2が構成する絵柄の種類には特に制限はなく、例えば従来より係る化粧シートの分野において広く採用されている木目柄や、石目柄、布目柄、抽象柄、幾何学模様等、或いは単なる着色や色彩調整を目的とする場合には単色無地であっても良く、要するに、目的の化粧シートの用途に応じ任意の所望の絵柄を採用することができる。

【0041】本発明の化粧シートを製造するにあたり、基材シート1と表面保護シート層4との間(中間シート層6を有する場合には、基材シート1と中間シート層6との間及び中間シート層6と表面保護シート層4との間)の積層方法には特に制限はなく、例えば接着剤を用いたウェットラミネート法又はドライラミネート法、接着剤を用いた又は用いない熱ラミネート法、溶融押出ラミネート法等、従来公知の任意の積層方法を採用することができる。但し、簡便な製造設備で生産性良く製造可能であり、多品種少量生産や短納期への対応も容易な積層方法として、従来より係る化粧シートの製造に広く用いられている熱ラミネート法を採用することが最も望ましい。

【0042】具体的には、基材シート1と表面保護シート層4との2枚、若しくは基材シート1、中間シート層6及び表面保護シート層4の3枚等の複数枚のシートを重ね合わせて、ロールプレス法等により熱及び圧力を加えることによって、各シート相互の表面を熱融着させて積層する手法である。中間シート層6を有する場合には、中間シート層6を予め基材シート1又は表面保護シート層4の一方と積層しておき、しかる後に他方を積層する2段階での積層工程とすることも可能であり、具体的には例えば、表面保護シート層4と中間シート層6とを共押出法により製膜と同時に積層しておき、これを別途用意した基材シート1と熱ラミネート法により積層するなどの手法が考えられる。

【0043】但し、本発明の化粧シートに使用する表面保護シート層4は、ガラス転移温度が90℃以上という耐熱性に優れた熱可塑性アクリル系樹脂を採用しているために、上記した熱ラミネート法による接着適性(熱ラミネート適性)は必ずしも良好でないので、上記した表面保護シート層4と中間シート層6との共押出製膜の場合を除けば、熱ラミネート適性を向上させるための何等かの対策が必要となる場合が多い。その対策の一つとして、ガラス転移温度が90℃未満の熱可塑性アクリル系樹脂からなる中間シート層6を使用する手法が考えられる(図2)。

【0044】上記樹脂は、先に述べた従来の外装用等の熱可塑性アクリル樹脂系化粧シートにおける表面保護シート層に使用されていたもので、基材シート1との熱ラミネート適性が既に実証済みであることは勿論のこと、本発明において表面保護シート層4に使用するガラス転移温度が90℃以上の熱可塑性アクリル系樹脂とも比較

的良好な熱ラミネート適性を示すからである。この樹脂のガラス転移温度の下限は特に限定されないが、あまり低すぎても化粧シート全体としての耐熱性が低下するので、概ね50℃以上が良い。なお、この樹脂からなる中間シート層6は、前述した如く表面保護シート層4と中間シート層6とを共押出法により製膜する場合にも、好適に使用することができる。

【0045】中間シート層6を設けない場合や、中間シート層6として上記以外の熱可塑性樹脂、つまり表面保護シート層4を構成する熱可塑性アクリル系樹脂との熱ラミネート適性に劣る熱可塑性樹脂を使用する場合には、基材シート1と表面保護シート層4との間、若しくは中間シート層6と表面保護シート層4との間に、各種の樹脂に対して良好な熱接着性を示す樹脂組成物からなる熱接着性樹脂層3を設ける手法を採用すると良い(図1、図3、図4)。基材シート1と中間シート層6との間には、両者が相互に良好な熱ラミネート適性を有している場合には、熱接着性樹脂層3は設けなくても良い(図3)が、両者の熱ラミネート適性が劣る場合等には、必要に応じて両者間に熱接着性樹脂層3を設けても良く(図4)、その組成は、中間シート層6と表面保護シート層4との間に設けた熱接着性樹脂層3と同一であっても異なっても良い。

【0046】上記熱接着性樹脂層3としては、例えばアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリアミド系樹脂等、従来公知の各種の熱接着性樹脂(いわゆる感熱接着剤、ホットメルト接着剤、ヒートシール剤等)を適宜使用することが可能であるが、本発明の化粧シートにおいては、少なくとも基材シート1又は中間シート層6と表面保護シート層4との層間には特に、アクリル-ポリエステル-塩化酢酸ビニル系樹脂からなる熱接着性樹脂を採用することが望ましい。

【0047】この熱接着性樹脂は、加熱により容易に溶融し接着性を発現するアクリル系樹脂や塩化酢酸ビニル系樹脂の長所を活かしつつ、加熱下でも凝集力の低下の少ないポリエステル系樹脂の特性を加味したものであり、表面保護シート層4を構成するガラス転移温度が90℃以上の熱可塑性アクリル系樹脂との接着性にも優れており、基材シート1や表面保護シート層4に破断や伸び、変形、劣化等の悪影響を与えることのない比較的低温の条件でも十分に接着性を発現して熱ラミネート加工可能であると同時に、各種基材へのラッピング加工や外装用途等における高温の加工又は使用条件下でも接着強度を失わず、十分な耐剥離性を維持する特性を有するからである。

【0048】上記アクリル-ポリエステル-塩化酢酸ビニル系樹脂におけるアクリル樹脂、ポリエステル樹脂及び塩化酢酸ビニル樹脂の配合比は、アクリル樹脂10～60重量%、ポリエステル系樹脂10～60重量%、塩

化酢酸ビニル樹脂10～60重量%の範囲とすることが好ましく、中でもアクリル樹脂20～40重量%、ポリエステル系樹脂20～40重量%、塩化酢酸ビニル樹脂20～40重量%の範囲が最も好ましい。

【0049】基材シート1又は中間シート層6と表面保護シート層4とを熱接着性樹脂層3を介して積層するにあたり、熱接着性樹脂層3は予め基材シート1又は中間シート層6側に塗工形成しておいても良いし、表面保護シート層4側に塗工形成しておいても良い。また、フィルム状の熱接着性樹脂層3が入手可能である場合には、基材シート1又は中間シート層6と表面樹脂層4との間にこれを挟持させた形で重ねて熱ラミネートを行うこともできる。但し、一般に熱接着性樹脂層3は、塗工形成された熱可塑性樹脂層の面との接着性に優れる傾向があるので、貼り合わせるべき2層の熱可塑性樹脂層の両方の貼り合わせ面に予め熱接着性樹脂層3を塗工形成しておく、熱ラミネート法による最も優れた接着強度を得ることができる。以上の諸点は、基材シート1と中間シート層6とを熱接着性樹脂層3を介して熱ラミネート法により積層する場合にも全く同様である。

【0050】表面保護シート層4の表面には、従来公知の如く、必要に応じて所望の適宜の模様のエンボスを設けることもできる。エンボスの模様の種類にも特に制限はなく、例えば木目調(特に導管模様状)、石目調、布目調、和紙調、幾何学模様状等の各種模様状であっても良いし、或いは例えば単なる艶消状や砂目状、ヘアライン状、スウェード調等であっても良い。また、これらのエンボスの模様を絵柄層2の絵柄と同調させることによって更なる意匠性の向上を図ることも出来るが、その必要がなければ非同調であっても良く、また絵柄層2の絵柄と同調した模様と同調しない模様との両者を含む模様のエンボスを設けることもできる。

【0051】エンボスの形成方法にも特に制限はないが、金属製のエンボス版を使用した機械エンボス法が最も一般的である。またエンボスの形成時期にも特に制限はなく、表面保護シート層4の基材シート1との積層前、積層と同時に積層後の中から任意の時期を選択することができる。また前記の各時期から選ばれる複数の時期に同一又は異なる模様のエンボスを複数回に亘って施すこともできる。中でも特に、基材シート1と表面保護シート層4との熱ラミネート法による積層と同時にエンボスを施す方法によると、ラミネートとエンボスとを一工程で行うことができるので、生産効率の面からも熱エネルギー効率の面からも有利である。

【0052】上記エンボスの凹陥部には、必要に応じてワイピング法等の手法により着色剤を充填しても良く、これによって表面の凹凸模様と同調した色彩模様を有する意匠性に優れた化粧シートを得ることができる。また、表面保護シート層4の表面上には、必要に応じてトップコート層を設けることもできる。トップコート層と

しては硬度や耐溶剤性等の諸物性に優れた硬化型樹脂を用いるのが一般的であり、具体的には例えば2液硬化型ウレタン系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、尿素系樹脂、フェノール系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂等の熱硬化型樹脂や、アクリレート系樹脂、メタクリレート系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂等の電離放射線硬化型樹脂等を好適に使用することができる。

【0053】本発明の化粧シートは、従来の化粧シートと同様、アルミニウムや鉄等の金属系基材を始めとして、木質系基材や無機質系基材等、各種の基材の表面に貼着（ラミネート）して使用するものであり、一般的には該貼着の際には適宜の接着剤が使用されるが、係る接着剤の種類によっては基材シート1等、化粧シートの裏面を構成している樹脂との接着性が不十分である場合もある。係る場合に備えて、基材シート1の裏面に、汎用のラミネート用接着剤との接着性に優れた樹脂組成物からなるプライマー層5を設けておくことが好ましい。

【0054】プライマー層5としては例えばウレタン系、アクリル系、エチレン-酢酸ビニル共重合体系、塩化酢酸ビニル共重合体系等の各種のプライマー剤が知られており、これらの中から基材シート1を構成する熱可塑性樹脂に合わせたものを選んで使用する。なお、プライマー層5に例えばシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の粉末を添加しておく、と、プライマー層5の表面が粗面化することによって化粧シートの巻取保存時のブロッキングが防止できると共に、投錨効果による前記ラミネート用接着剤との接着性の向上を図ることもできる。

【0055】

【実施例】以下に、本発明の化粧シートの具体的な実施例及び比較例を挙げ、本発明をより詳細に説明する。

【0056】実施例1

基材シートとしての厚さ90 μ mの着色ランダムポリプロピレン樹脂フィルム（理研ビニル工業株式会社製）の表面に、ポリエステルポリオール系ビヒクルにイソシアネート硬化剤を3重量%配合してなる2液硬化型ウレタン樹脂系インキ（東洋インキ製造株式会社製ラミスター）を使用してグラビア印刷法により絵柄を印刷し、更に該印刷面上に、アクリル-ポリエステル-塩化酢酸ビニル系熱接着性樹脂（アクリル/ポリエステル/塩化酢酸ビニル=30/30/30）をグラビアコート法により乾燥後の塗布量1.5g/m²に塗工して熱接着性樹脂層を形成した。しかる後、該熱接着性樹脂層面に、表面保護シート層としてガラス転移温度が104℃の熱可塑性アクリル系樹脂からなる厚さ50 μ mの透明アクリル樹脂フィルム（三菱レイヨン株式会社製HBS027）を、フィルム表面温度120℃の条件で熱ラミネートして、本発明の化粧シートを作製した。

（1）艶変化試験

60℃24時間

80℃24時間

【0057】実施例2

上記実施例1において、表面保護シート層としてガラス転移温度が96℃の熱可塑性アクリル系樹脂からなる厚さ50 μ mの透明アクリル樹脂フィルム（三菱レイヨン株式会社製HBS006）を使用し、他は上記実施例1と同条件で本発明の化粧シートを作製した。

【0058】比較例1

上記実施例1において、表面保護シート層として厚さ50 μ mのガラス転移温度が87℃の透明アクリル樹脂フィルム（三菱レイヨン株式会社製）を使用し、他は上記実施例1と同条件で化粧シートを作製した。

【0059】実施例3

上記実施例1において、基材シートとして厚さ90 μ mの着色ホモポリプロピレン樹脂フィルム（バンドー化学工業株式会社製）を使用し、他は実施例1と同条件で化粧シートを作製した。

【0060】実施例4

上記実施例1において、熱接着性樹脂としてアクリル-塩化酢酸ビニル系樹脂（アクリル/塩化酢酸ビニル=50/50）を使用し、他は上記実施例1と同条件で化粧シートを作製した。

【0061】実施例5

上記実施例1に使用したものと同一の基材シートの表面に、上記実施例1と同条件で絵柄を印刷し、該印刷面上に、上記比較例1において表面保護シート層に使用したガラス転移温度が87℃の熱可塑性アクリル系樹脂からなる中間シート層と、上記実施例1において表面保護シート層に使用したガラス転移温度が104℃の熱可塑性アクリル系樹脂からなる表面保護シート層とを、厚さがそれぞれ30 μ m及び20 μ mとなる様に共押出法により製膜すると同時に積層して製造した、厚さ50 μ mの透明積層アクリル樹脂フィルム（中間シート層面を、フィルム表面温度120℃の条件で熱ラミネートして、本発明の化粧シートを作製した。

【0062】性能試験

上記実施例1～5及び比較例1の化粧シートについて、艶変化試験及び浸漬剥離試験を実施した。但し、艶変化試験は、化粧シートの表面温度を60℃及び80℃の2水準にそれぞれ24時間保持後、60度反射光沢値を測定して艶変化状態を評価した。また、浸漬剥離試験は、40℃、60℃及び80℃の3水準の水温の温水にそれぞれ48時間浸漬し、基材シートと表面保護シート層との間の密着状態を評価した。その結果を以下の表に示す。但し、性能評価は〔優：○-△-×：劣〕であり、艶変化試験における矢印の前後の数値は試験前及び試験後の60度反射光沢値である。

【0063】

実施例1	○ (16.6%→16.4%)	○ (16.5%→17.3%)
実施例2	○ (16.3%→17.1%)	△ (17.5%→22.1%)
比較例1	△ (16.2%→19.1%)	× (16.3%→28.0%)
実施例3	○ (16.5%→16.6%)	○ (16.4%→17.5%)
実施例4	○ (16.4%→16.4%)	○ (16.8%→17.2%)
実施例5	○ (16.5%→16.8%)	○ (16.3%→17.8%)

【0064】

(2) 浸漬剥離試験

	40℃48時間	60℃48時間	80℃48時間
実施例1	○	○	○
実施例2	○	○	○
比較例1	○	○	△
実施例3	○	○	○
実施例4	○	△	×
実施例5	○	○	△

【0065】

【発明の効果】以上詳細に説明した様に、本発明の化粧シートは、熱可塑性樹脂からなる基材シート上に熱接着性樹脂層を介して熱可塑性樹脂からなる表面樹脂層が積層されてなる化粧シートにおいて、前記表面保護シート層にガラス転移点が90℃以上の熱可塑性アクリル系樹脂を採用したので、アルミニウム基材や銅板基材等にラッピング加工法等により貼着する際に、60℃程度以上の熱が掛かったり、住宅等の建築物における外装部材として施工後の使用状態において、直射日光に曝されて表面温度が60℃以上の高温となったりすることがあっても、表面の艶変化を発生しにくく、化粧シートの製造当初の美麗な意匠性を保持することができる。

【0066】特に、上記表面保護シート層を、必要に応じて中間シート層を介して、基材シート上に積層した複層構成の場合にあっては、基材シート又は中間シート層と表面保護シート層の間にアクリル-ポリエステル-塩化酢酸ビニル系樹脂からなる熱接着性樹脂層を介在させるか、及び/又は、中間シート層としてガラス転移温度が90℃未満の熱可塑性アクリル系樹脂を用いることによって、表面保護シート層として熱ラミネート適性に劣るガラス転移温度が90℃以上の熱可塑性アクリル系樹脂を採用したにも拘わらず、従来と同様の熱ラミネート条件で良好に基材シートとラミネートして製造可能であり、しかも、前記使用条件でも層間剥離を起こすことのない良好な耐熱密着性を有する化粧シートを得ることができる。

【0067】また特に、基材シートとしてランダムポリプロピレン樹脂又はホモポリプロピレン樹脂を採用すること

によって、熱ラミネート加工時やラッピング加工時の加工温度を上げてもドローダウン、破断、ネッキング等の不具合を発生することなく、生産性良く容易に製造・加工可能な化粧シートを得ることができる。

【0068】以上の様にして、本発明によれば、簡便な熱ラミネート法によって容易に製造可能でありながら、接着強度や耐熱性、特に、化粧シートをアルミサッシ基材等の基材の表面にラッピング加工法等により貼着する際や、建築物への施工後の使用状態において直射日光に曝されるなどして、表面温度が60℃を超える場合があっても、表面の艶変化を起こしにくく、しかも耐紫外線性等の耐候性にも優れており、外装用途にも十分に使用可能な化粧シートを容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の化粧シートの実施の形態を示す側断面図である。

【図2】本発明の化粧シートの実施の形態を示す側断面図である。

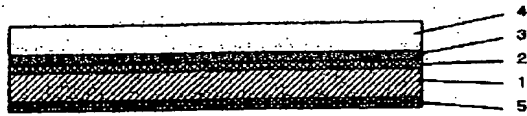
【図3】本発明の化粧シートの実施の形態を示す側断面図である。

【図4】本発明の化粧シートの実施の形態を示す側断面図である。

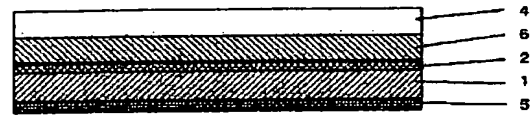
【符号の説明】

- 1・・・基材シート
- 2・・・絵柄層
- 3・・・熱接着性樹脂層
- 4・・・表面保護シート層
- 5・・・プライマー層
- 6・・・中間シート層

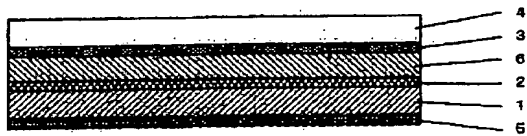
【図1】



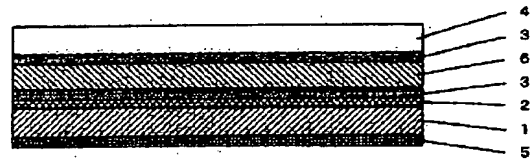
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AK01B AK01D AK07C AK14B
AK14J AK22B AK22J AK25B
AK25J AK41B AK41J AK80B
AL01B AT00C BA03 BA04
BA07 BA10A BA10C BA13
GB07 GB08 GB33 GB48 GB81
HB00C JA05A JB16A JB16D
JJ03 JK06 JL01 JL02 JL09
JL12B YY00A